

②特願昭46-48940 ⑪特開昭48-14572

⑬公開昭48.1973.2.23 (全5頁)
審査請求 無

特許願

(2,000)

昭和46年07月03日

特許庁長官并武久殿

1. 発明の名称 水中のカルシウム、マグネシウムを除去する方法

2. 発明者 住 所 神奈川県藤沢市藤ヶ岡1丁目5番
氏 名 鈴木輝高

3. 特許出願人 住 所 (居所) 東京都大田区羽田旭町11番1号
氏 名 (名称) (6583) 住友インフィルコ株式会社
代理人 富原一郎

4. 代理人 T101

住 所 東京都千代田区西神田2丁目3の18
石坂ビル二階一号室

氏 名 (6583) 代理人 塩崎正
電話東京(262)3852

5. 添付書類の目録

(1) 明細書	1通
(2) 図面	1通
(3) 観察副本	1通
(4) 委任状	1通



府内整理番号

6131 41
6675 41

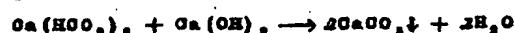
⑫日本分類

13B A2
13B B101

⑯日本特許庁
公開特許公報

れでより、水中硬度成分の中には一時硬度と永久硬度成分がある。前者の主なものとしては $Mg(HCO_3)_2$ 、 $Ca(HCO_3)_2$ 、 $Mg(HCO_3)_2$ 、 $Fe(HCO_3)_2$ 等があり、後者の主なものとしては $CaCl_2$ 、 $CaSO_4$ 、 $MgSO_4$ 、 $MgCl_2$ 等がある。

一時硬度成分は、加熱等によつて容易に分解して $CaCO_3$ 、 $MgCO_3$ 等を生成し、これがスケールとなつて加熱器盤に付着してトラブルを起す。例えば、海水中には Ca 、 Mg が $(HCO_3)_2$ 塩として存在し、海水を加熱して淡水を得る場合、これが分解して $CaCO_3$ 、 $MgCO_3$ のスケールと化して加熱器盤に付着し、熱効率を著しく低下させ、またこの際特に高温部では $CaCO_3$ の他に $Mg(OH)_2$ のスケールも生成する。また、海水を原料として水酸化マグネシウムを製造する際に海水中に $Ca(HCO_3)_2$ 、 $Mg(HCO_3)_2$ が存在していると、アルカリを添加したときに次の反応が起つて製品 $Mg(OH)_2$ に $CaCO_3$ が混入し不純品となる。



そこで、液性法と称してあらかじめ海水に液を注入しエアストリッピングして分解し、CO₂ガスとして除去するか、アルカリ法と称してNaOHまたはCa(OH)₂を添加しpH 8.5~10.0程度でCaCO₃として除去することが行なわれている。

また、近時下水の三次処理の一つの工程として、下水中の硬度成分を除去することが必要になつてきている。すなわち、下水を再利用する際に硬度成分があるとスケールトラブルを生ずるから。これから一時硬度成分のみでも除去し凝固等の手段で処理し使用することが必要になつてきている。

また電解工業における塩水精製においても、電解工程において高密度電流による電解が実施されるに随り、精製塩水中的Mg、Caの許容度がさらに厳格になり、特にMgの許容度はCaより非常に低い値であり、いかに簡単かつ安価に脱硬度処理ができるかということは大きな問題となつつつある。

従来、これら水中的硬度成分を除去するには、

は該Mg含有水とMg除去効果のあるアルカリ剤とをブルース石、蛇紋岩、緑泥石等から選ばれたる一種または二種以上の鉱物粒子と接触反応させてMg成分を除去し、Ca、Mgを同時に除去するときには該Ca、Mg含有水とCaおよびMg除去効果のあるアルカリ剤とを前記Ca除去において使用する鉱物粒子と前記Mg除去において使用する鉱物粒子と接触反応させることを特徴とするものである。そして前記鉱物粒子との接触反応は、鉱物粒子を充填した充填槽を透液させ行なわせることができるが、單に充填槽による処理のみならず原水、アルカリ剤が鉱物粒子と十分に混合接触するものであればいかなる反応機理でもよく、反応槽と分離装置および複数槽、前記鉱物粒子を被材とした複数被材、または前記鉱物粒子による洗浄槽でもよい。また、これら鉱物粒子の粒径は、その用途を單に接触反応にのみ使用するかあるいは被材をも兼ねて使用するかによつて異なるが、通常接触反応として利用する場合で鉱物粒子を厚膜

特開昭48-14572 (2)

アルカリを混合、反応させて大型の沈澱槽で処理することが行なわれている。しかしながら、この従来法では完全に過剰相度をこわして反応を完結することが不可能であり、特に原水中の硬度成分含有量が少ない場合には極めて反応速度がおそく、実際上分離は不可能である。

本発明は、極めて簡単な装置によつて簡単かつ安価に水中のCa、Mgを高速かつ効率よく除去することを目的とするものである。

本発明は、原水中のCa、Mg成分、あるいはすでにアルカリ剤を添加せるも反応未完結の過剰相に水中に溶存するCa、Mg成分(従来法によつて充填分離した上澄水中の未反応Ca、Mg成分)を除去するに際し、Ca成分を除去するときには該Ca、含有水とCa除去効果のあるアルカリ剤とを大理石、石灰石、ヒヨウシユウ石、佛肚石、磷酸カルシウム、アベタイト、アラレ石、方解石、ホワイチング等から選ばれたる一種または二種以上の鉱物粒子と接触反応させてCa成分を除去し、Mgを除去するときに

させつつ機持または運動反応させるとときには、300~10,000mがよく、充填層の場合には400~50,000m程度でよい。この粒子は原鉱石を破碎して調整しても、粉体を造粒したものでもよい。

なお、本発明において使用するアルカリ剤としては、Ca(OH)₂、CaO、Na₂CO₃、NaOH、Ba(OH)₂、BaCO₃、Na₂PO₄、Na₂HPO₄、Na₂H₂PO₄等を適宜選択し、単独または組合せて使用することができ、すでに従来法によつてアルカリ剤添加による粗塩水中的未反応硬度成分をさらに除去するときには、アルカリ剤の添加を省略することもある。

さらに本発明の実施形態を従来法と比べて説明する。

第1図は従来法による脱硬度処理の一例であり、硬度成分を含有する原液(1)は反応装置、分離装置または反応兼分離装置(2)にかかる。ここでアルカリ液(2)が添加されて混合反応し、生成した沈殿を分離して沈殿物(3)を過濾して漏斗

に挿出し、通過する上液液(4)を必然によつては濾過装置(10)にて通過し脱塩液処理液(5)を得てゐるものである。

第2回乃至第6回は本発明方法であつて、第2回においては、原液(11)を上記從来法と同様の反応装置、分離装置または反応兼分離装置(a)においてアルカリ液(2)と混合反応させ、生じた分離して沈殿物(3)を系外に排出し、分離液(4)を得、これ分離液(4)を上記本発明において使用する試料粒子を充填した充填塔または流動反応装置等(6)に導き、必要によつてはさらにアルカリ液(2)を追加し、接触反応を行なわせたのち処理液(6)を得るものである。第3回においては、原液(11)を試料粒子との接触反応または接触反応兼分離装置(6)に導きアルカリ液(2)を加えて接触反応を行なわせ、沈殿物(3)を系外に排出し、分離液(6)を濾過装置(10)によつて通過し処理液(7)を得るもので、濾過装置(10)の濾材として本発明における試料粒子を使用することもできる。また第4回においては、原液(11)を本発明による試料

特開昭48-14572 (3)

粒子からなる充填塔あるいは流動層(6')に導き、アルカリ液(2)、(4)をその導入前または導入後に一方あるいは両方に注入して接触反応を行なわせ処理液(6)を得るものである。

さて、本発明において使用される試料粒子との接触反応装置としては、適当な數種、均等保険のもので層を形成させ接触反応兼分離を行なわせることができる。また複層の濾材構成で他の濾材と共に接触反応兼分離を行なわせることもできる。

以上述べたように本発明によるとときは、極めて簡単な装置によつて簡単かつ高速に水中 Mg 、 Ca 成分を除去できるのみならず、すでに硬度成分を除去するために設けられた装置から得られる未反応の硬度成分までも高率に除去し得る一層のボリツシャーとして利用することができる。またイオン交換の前処理としての脱硬度にも簡単に利用し得るものである。

次に本発明の実施例を示す。

実施例 1

水中の Ca を効果的に除去した例で、 Mg として $1.26 \sim 1.42 \text{ mmole/L}$ Ca として $1.63 \sim 1.80 \text{ mmole/L}$ を含有する 60°C の飽和塩水に $NaOH$ 、 Na_2CO_3 を注入し、 $1,000 \sim 2,830 \mu\text{m}$ の大理石粒子を 1000cm^3 充填した充填層を通過させた。このときの流速は 1.5 m/hr (線速度)で、 $NaOH$ の注入量は $NaOH$ を処理液中の残存 $NaOH$ が 0.1 g/L となるように、また Na_2CO_3 の注入量は Na_2CO_3 を処理液中の残存 Na_2CO_3 が 0.3 g/L になるように注入した。

その結果 Mg は $1.9 \sim 2.0 \text{ mmole/L}$ Ca は $0.6 \sim 0.8 \text{ mmole/L}$ の処理液が連続的に得られ、 Mg の分離効率は $75 \sim 86\%$ 、 Ca の分離効率は $90 \sim 97\%$ であつた。

実施例 2

Mg を効果的に除去した例で、 Mg として $1.35 \sim 1.40 \text{ mmole/L}$ Ca として $1.65 \sim 1.73 \text{ mmole/L}$ 含有する 60°C の飽和塩水を原水とし、 $1,000 \sim 2,830 \mu\text{m}$ の大理石粒子を 1000cm^3 充填した充填層とした以外は実施例1と全く同様に行なつたところ、 Mg は 0.5 mmole/L 、 Ca は $0.6 \sim 0.8 \text{ mmole/L}$ の処理液が連続的に得られ、 Mg の分離効率は $91 \sim 96\%$ 、 Ca の分離効率は $93 \sim 98\%$ であつた。

実施例 3

Ca 、 Mg の両者を効果的に除去した例で、 $1,000 \sim 2,830 \mu\text{m}$ の大理石粒子を 500cm^3 、 $1,000 \sim 2,830 \mu\text{m}$ の純酸塔粒子を 500cm^3 二段の複層とした以外は実施例1と全く同様に行なつたところ、 Mg は 0.5 mmole/L 、 Ca は $0.6 \sim 0.8 \text{ mmole/L}$ の処理液が連続的に得られ、 Mg の分離効率は $91 \sim 96\%$ 、 Ca の分離効率は $93 \sim 98\%$ であつた。

実施例 4

反応し難い Ca を除去した例で、電解用塩水精製装置から分離された原水 Ca として $28 \sim 30 \text{ mmole/L}$ 、 Mg として $1 \sim 3 \text{ mmole/L}$ を含有する 55°C の塩水を $1,000 \sim 2,200 \mu\text{m}$ の大理石粒子を充填した 1500cm^3 の充填層に供給液 1.5 m hr の流速で通過させ、原水 Ca 1.2 mmole/L 、 Mg 1 mmole/L の精製塩水を得た。また

この際 Na_2CO_3 を処理液中の供給 Na_2CO_3 として 0.05g/l を存在するように追加注入したところ、 Ca として $0.7\sim1.2\text{g/l}$ 、 Mg として 1.0g/l 程度の塩水を得た。

特開昭48-14572 (4)
 ... 処理液、 (a) ... 反応分離装置、 (b) ...
 ... 濾過装置、 (c), (c'), (c'') ... 濾液反応槽。

実施例 5

海水水マグ生成の前処理として CO_2 を 0.05g/l として効果的に除去した例で、 $NaCO_3$ として 1.2g/l を含有する $17\sim20^\circ\text{C}$ の海水に 1.0g/l の $Ca(OH)_2$ を海水より当り 1.5g/l 注入し、同時に $400\sim1,000$ メッシュの石灰石粒子を 200g 入れて混合し、35分間反応後、沈殿分離を行ない 3g/l ～ 4g/l 、 Ca として $1.0\sim1.1\text{g/l}$ の脱 CO_2 処理海水を得た。

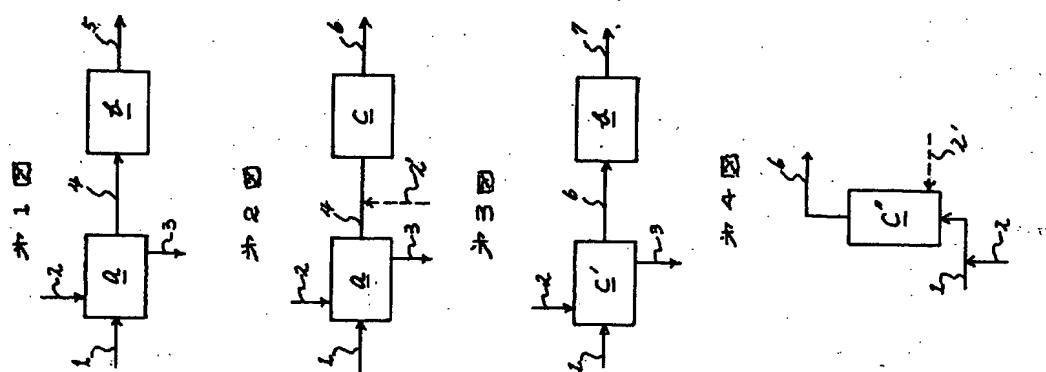
代理人

弁護士 塩崎正広

4. 図面の簡単な説明

第1図は従来法、第2図乃は第3図第4図は本発明法の実施例を示す系統説明図である。

(1) ... 濾液、 (2)、 (2') ... ドルカラ管、
 (3) ... 沈殿物、 (4) ... 分離液、 (5)、 (6)、 (7)



手 続 條 正 旨

昭和 47 年 10 月 2 日

特許庁長官 三宅 幸夫 殿

特開 昭48- 14572 (5)

1. 事件の表示

昭和 46 年特許第 046960 号

2. 発明の名称

水中のカルシウム、マグネシウムを除去する方法

3. 指正をする者

事件との關係 特許出願人

住所 東京都大田区羽田旭町 11番 1 号

名称 (040) 住原インプロイルコ株式会社

代役者 吉原 一郎

4. 代理人 平 101

住所 東京都千代田区西神田 2 丁目 3 の 18

石坂ビル二階一室

氏名 (6685) 井端士 塚 鮎 正 広

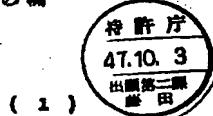
電話 東京 (262) 58

5. 指正命令の日付

直発指正

6. 指正の対象

明細書の特許請求の範囲の項、明細書の
発明の詳細な説明の項



(1)

7. 特許請求の範囲

水中のカルシウム、マグネシウム成分をアルカリ剤を添加して除去するに際し、該原水と該アルカリ剤とを大理石、石灰石、ヒヨウシユウ石、焼却石、焼却カルシウム、アバタイト、アラレ石、方解石、ホワイテング、ブルース石、蛇紋岩、綠泥石、ドロマイト、燒成水マグ、マグネシアクリンカー等から選ばれたる一種または二種以上の鉱物粒子と接触反応させることを特徴とする水中のカルシウム、マグネシウムを除去する方法。

7. 指正の内容

(1) 明細書の特許請求の範囲は別紙のとおり指正します。

(2) 明細書第 6 頁下から第 8 行
「……大理石、……」と記載あるを、
「……ドロマイト、大理石、……」と指正する。

(3) 同第 6 頁第 8 行
「……ブルース石、……」と記載あるを、
「……焼成水マグ、マグネシアクリンカー、
ブルース石、……」と指正する。

(2)

-403-